



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen:
㉔ Anmeldetag:
㉕ Offenlegungstag:

P 31 23 065.2-44
11. 6. 81
18. 3. 82

Behördeneigentum

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①

13.06.80 JP 79671-80
31.07.80 JP 104387-80

25.06.80 JP 86344-80
06.08.80 JP 107096-80

⑦② Erfinder:

Sakurai, Hisaya; Hamada, Minoru; Matsuzaki, Kazuhiko,
Kurashiki, JP

⑦① Anmelder:

Asahi Kasei Kogyo K.K., Osaka, JP

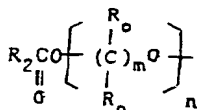
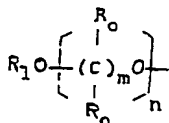
⑦④ Vertreter:

Schönwald, K., Dr.-Ing.; Fues, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
von Kreisler, A., Dipl.-Chem.; Keller, J., Dipl.-Chem.;
Selting, G., Dipl.-Ing.; Werner, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anw., 5000 Köln

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Polyacetal und Verfahren zu seiner Herstellung

Offenbart wird ein Polyacetal mit ausgezeichnetem Verhalten in bezug auf Gleitfähigkeit, Verschleißfestigkeit und anti-statische Eigenschaften, das an mindestens einem Ende seines linearen polymeren Moleküls mit einer aus einem Addukt eines Alkylenoxids an einen Alkohol oder eine Carbonsäure bestehenden Endgruppe blockiert ist und, ausschließlich dieser Endgruppe, ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von 10000 bis 500000 besitzt. Das die Endgruppe bildende Addukt wird durch eine der nachstehenden Formeln gekennzeichnet



worin R_o für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, eine substituierte Alkyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe oder eine substituierte Aryl-Gruppe steht, wobei die beiden R_o gleich oder verschieden sein können, und worin R_1 für eine Alkyl-Gruppe, eine substituierte Alkyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe oder eine substituierte Aryl-Gruppe und R_2 für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, eine substituierte Alkyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe oder eine substituierte Aryl-Gruppe steht, m eine Zahl von 2 bis 6 und n eine Zahl von 1 bis 1000 bedeutet.

(31 23 065)

DE 3123065 A 1

BEST AVAILABLE COPY

DE 3123065 A 1

3123065

VON KREISLER SCHÖNWALD EISHOLD FUES
 VON KREISLER KELLER SELTING WERNER

PATENTANWÄLTE

Dr.-Ing. von Kreisler † 1973

Dr.-Ing. K. Schönwald, Köln

Dr.-Ing. K. W. Eishold, Bad Soden

Dr. J. F. Fues, Köln

Dipl.-Chem. Alek von Kreisler, Köln

Dipl.-Chem. Carola Keller, Köln

Dipl.-Ing. G. Selting, Köln

Dr. H.-K. Werner, Köln

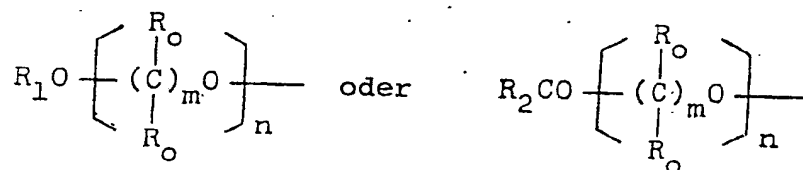
DEICHMANNHAUS AM HAUPTBAHNHOF

D-5000 KÖLN 1 10. Juni 1981

Ke/GF 452

Asahi-Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha2-6, Dojimahama 1-chome, Kita-ku, Osaka, Japan.P a t e n t a n s p r ü c h e

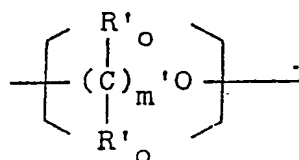
1. Polyacetal, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Endgruppe des linearen polymeren Moleküls mit einem Addukt eines Alkylenoxids an einen Alkohol oder eine Carbonsäure blockiert ist, wobei dieses Addukt die allgemeine Formel



besitzt, in der R_O für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, substituierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe steht und die R_O gleich oder verschieden sein können, und in der R_1 für eine Alkyl-Gruppe, substituierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe, R_2 für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, substitu-

ierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe steht, m eine Zahl von 2 bis 6 und n eine Zahl von 1 bis 1000 bedeutet, und daß das zahlenmäßige mittlere Molekulargewicht des Polyacetals, ausschließlich der Endgruppe, im Bereich von 10 000 bis 500 000 liegt.

2. Polyacetal nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das lineare Polymerisat ein Acetal-Homopolymeres ist, das aus sich wiederholenden Oxymethylen-Einheiten der Formel $-(CH_2O)-$ aufgebaut ist.
3. Polyacetal nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das lineare Polymerisat ein Acetal-Copolymeres mit einer solchen Struktur ist, bei der Oxyalkylen-Einheiten der Formel

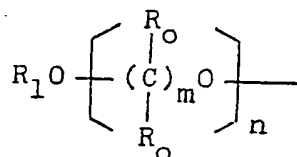


(worin R'_O für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, substituierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe steht und die beiden R'_O gleich oder verschieden sein können und worin m' eine Zahl von 2 bis 6 bedeutet)

in die aus sich wiederholenden Oxymethylen-Einheiten bestehende Polymer-Kette eingebaut sind.

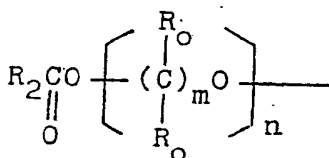
4. Polyacetal nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß 0,05 bis 50 mol der Oxyalkylen-Einheiten in 100 mol der Oxymethylen-Einheiten eingebaut sind.
5. Polyacetal nach Anspruch 1, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxyalkylen-Einheit die Oxyethyleneinheit $-(CH_2)_2O-$ ist.
6. Polyacetal nach Anspruch 1, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxyalkylen-Einheit die Oxytetramethyleneinheit $-(CH_2)_4O-$ ist.
7. Polyacetal nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das

Alkylenoxid-Addukt an einen Alkohol der allgemeinen Formel



(worin R_0 , R_1 , m und n die in Anspruch 1 definierte Bedeutung haben) ein Alkylenoxid-Addukt an einen langkettigen aliphatischen Alkohol mit 8 oder mehr Kohlenstoff-Atomen oder an ein p-alkyliertes Phenol ist, in dem die Alkyl-Gruppe 8 oder mehr Kohlenstoff-Atome besitzt.

8. Polyacetal nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylenoxid-Addukt an eine Carbonsäure der allgemeinen Formel



(worin R_0 , R_2 , m und n die in Anspruch 1 definierte Bedeutung haben) ein Alkylenoxid-Addukt an eine langkettige aliphatische Carbonsäure mit 8 oder mehr Kohlenstoff-Atomen ist.

9. Polyacetal nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der langkettige aliphatische Alkohol mit 8 oder mehr Kohlenstoff-Atomen Laurylalkohol, Stearylalkohol oder Eicosanol ist.
10. Polyacetal nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das p-alkylierte Phenol mit 8 oder mehr Kohlenstoff-Atomen in der Alkyl-Gruppe p-Octylphenol oder p-Nonylphenol ist.
11. Polyacetal nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die langkettige aliphatische Carbonsäure Laurinsäure, Stearinsäure, Oleinsäure oder Ricinolsäure ist.



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 31 23 065 A1

⑤① Int. Cl. 3:
C 08 G 2/08
C 08 G 2/30

②① Aktenzeichen:
②② Anmeldetag:
④③ Offenlegungstag:

P 31 23 065.2-44
11. 6. 81
18. 3. 82

Behördeneigentum

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①

13.06.80 JP 79671-80
31.07.80 JP 104387-80

25.06.80 JP 86344-80
06.08.80 JP 107096-80

⑦② Erfinder:

Sakurai, Hisaya; Hamada, Minoru; Matsuzaki, Kazuhiko,
Kurashiki, JP

⑦① Anmelder:

Asahi Kasei Kogyo K.K., Osaka, JP

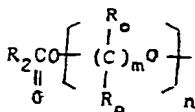
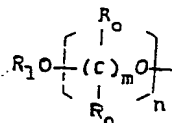
⑦④ Vertreter:

Schönwald, K., Dr.-Ing.; Fues, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
von Kreisler, A., Dipl.-Chem.; Keller, J., Dipl.-Chem.;
Selting, G., Dipl.-Ing.; Werner, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anw., 5000 Köln

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Polyacetal und Verfahren zu seiner Herstellung

Offenbart wird ein Polyacetal mit ausgezeichnetem Verhalten in bezug auf Gleitfähigkeit, Verschleißfestigkeit und antistatische Eigenschaften, das an mindestens einem Ende seines linearen polymeren Moleküls mit einer aus einem Addukt eines Alkylenoxids an einen Alkohol oder eine Carbonsäure bestehenden Endgruppe blockiert ist und, ausschließlich dieser Endgruppe, ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von 10000 bis 500000 besitzt. Das die Endgruppe bildende Addukt wird durch eine der nachstehenden Formeln gekennzeichnet



worin R_o für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, eine substituierte Alkyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe oder eine substituierte Aryl-Gruppe steht, wobei die beiden R_o gleich oder verschieden sein können, und worin R_1 für eine Alkyl-Gruppe, eine substituierte Alkyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe oder eine substituierte Aryl-Gruppe und R_2 für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, eine substituierte Alkyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe oder eine substituierte Aryl-Gruppe steht, m eine Zahl von 2 bis 6 und n eine Zahl von 1 bis 1000 bedeutet.

(31 23 065)

DE 3123065 A1

DE 3123065 A1

3123065

VON KREISLER SCHÖNWALD EISHOLD FUES
 VON KREISLER KELLER SELTING WERNER

PATENTANWÄLTE

Dr.-Ing. von Kreisler † 1973
 Dr.-Ing. K. Schönwald, Köln
 Dr.-Ing. K. W. Eishold, Bad Soden
 Dr. J. F. Fues, Köln
 Dipl.-Chem. Alek von Kreisler, Köln
 Dipl.-Chem. Carola Keller, Köln
 Dipl.-Ing. G. Selting, Köln
 Dr. H.-K. Werner, Köln

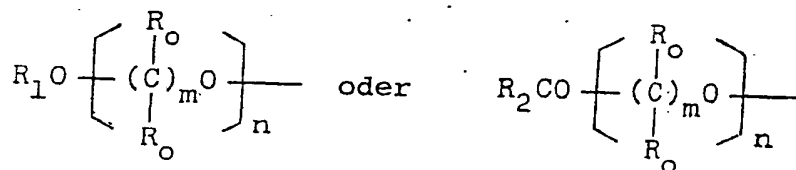
DEICHMANNHAUS AM HAUPTBAHNHOF

D-5000 KÖLN 1 10. Juni 1981
 Ke/GF 452

Asahi-Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha
2-6, Dojimahama 1-chome, Kita-ku, Osaka, Japan.

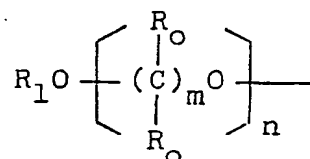
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Polyacetal, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Endgruppe des linearen polymeren Moleküls mit einem Addukt eines Alkylenoxids an einen Alkohol oder eine Carbonsäure blockiert ist, wobei dieses Addukt die allgemeine Formel



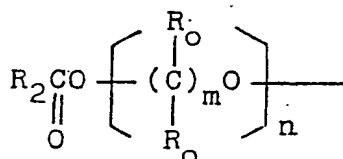
besitzt, in der R_O für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, substituierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe steht und die R_O gleich oder verschieden sein können, und in der R_1 für eine Alkyl-Gruppe, substituierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe, R_2 für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, substitu-

Alkylenoxid-Addukt an einen Alkohol der allgemeinen Formel



(worin R_0 , R_1 , m und n die in Anspruch 1 definierte Bedeutung haben) ein Alkylenoxid-Addukt an einen langkettigen aliphatischen Alkohol mit 8 oder mehr Kohlenstoff-Atomen oder an ein p-alkyliertes Phenol ist, in dem die Alkyl-Gruppe 8 oder mehr Kohlenstoff-Atome besitzt.

8. Polyacetal nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylenoxid-Addukt an eine Carbonsäure der allgemeinen Formel

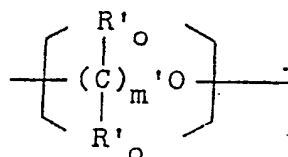


(worin R_0 , R_2 , m und n die in Anspruch 1 definierte Bedeutung haben) ein Alkylenoxid-Addukt an eine langkettige aliphatische Carbonsäure mit 8 oder mehr Kohlenstoff-Atomen ist.

9. Polyacetal nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der langkettige aliphatische Alkohol mit 8 oder mehr Kohlenstoff-Atomen Laurylalkohol, Stearylalkohol oder Eicosanol ist.
10. Polyacetal nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das p-alkylierte Phenol mit 8 oder mehr Kohlenstoff-Atomen in der Alkyl-Gruppe p-Octylphenol oder p-Nonylphenol ist.
11. Polyacetal nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die langkettige aliphatische Carbonsäure Laurinsäure, Stearinsäure, Oleinsäure oder Ricinolsäure ist.

ierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe steht, m eine Zahl von 2 bis 6 und n eine Zahl von 1 bis 1000 bedeutet, und daß das zahlenmäßige mittlere Molekulargewicht des Polyacetals, ausschließlich der Endgruppe, im Bereich von 10 000 bis 500 000 liegt.

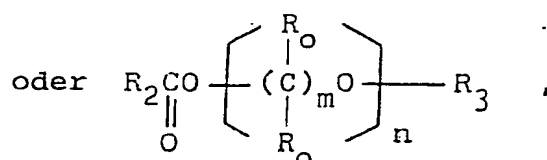
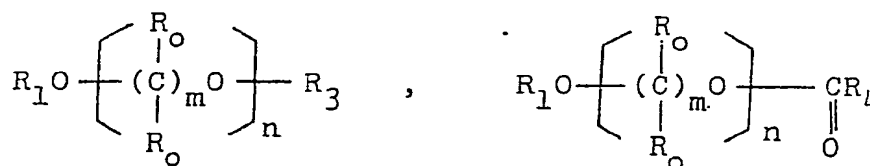
2. Polyacetal nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das lineare Polymerisat ein Acetal-Homopolymeres ist, das aus sich wiederholenden Oxymethylen-Einheiten der Formel $-(CH_2O)-$ aufgebaut ist.
3. Polyacetal nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das lineare Polymerisat ein Acetal-Copolymeres mit einer solchen Struktur ist, bei der Oxyalkylen-Einheiten der Formel



(worin R'_O für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, substituierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe steht und die beiden R'_O gleich oder verschieden sein können und worin m eine Zahl von 2 bis 6 bedeutet) in die aus sich wiederholenden Oxymethylen-Einheiten bestehende Polymer-Kette eingebaut sind.

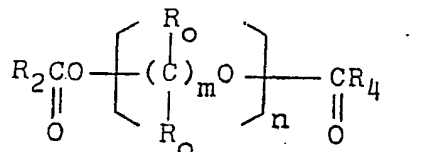
4. Polyacetal nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß 0,05 bis 50 mol der Oxyalkylen-Einheiten in 100 mol der Oxymethylen-Einheiten eingebaut sind.
5. Polyacetal nach Anspruch 1, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxyalkylen-Einheit die Oxyethyleinheit $-(CH_2)_2O-$ ist.
6. Polyacetal nach Anspruch 1, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxyalkylen-Einheit die Oxytetramethyleinheit $-(CH_2)_4O-$ ist.
7. Polyacetal nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das

12. Polyacetal nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylenoxid Ethylenoxid ist.
13. Polyacetal nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylenoxid Propylenoxid ist.
14. Polyacetal nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zu 1 mol des Alkohols oder der Carbonsäure zugesetzte Stoffmenge des Alkylenoxids im Bereich von 2 bis 250 mol liegt.
15. Verfahren zur Herstellung eines Polyacetals, dadurch gekennzeichnet, daß Formaldehyd oder Trioxan in Gegenwart einer Verbindung aus der Gruppe der durch die folgenden allgemeinen Formeln bezeichneten Verbindungen



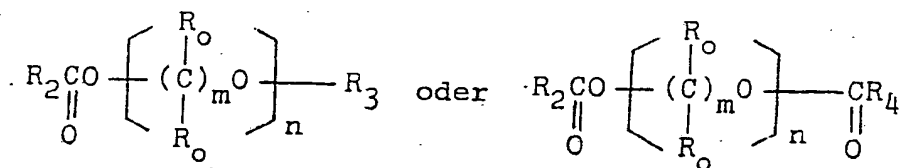
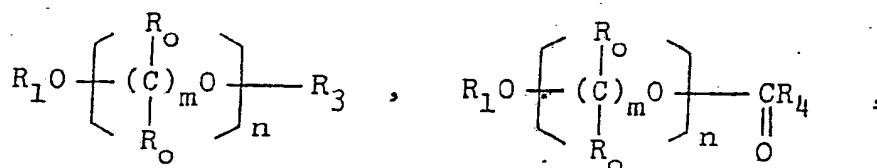
worin R_0 , R_1 , R_2 , m und n die in Anspruch 1 definierte Bedeutung haben, R_3 für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, substituierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe und R_4 für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, substituierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe steht, homopolymerisiert wird.

16. Verfahren zur Herstellung eines Polyacetals, dadurch gekennzeichnet, daß Trioxan in Gegenwart einer Verbindung der Formel



worin R_0 , R_2 , R_4 , m und n die in den Ansprüchen 1 bzw. 15 definierte Bedeutung haben, homopolymerisiert wird.

17. Verfahren zur Herstellung eines Polyacetals, dadurch gekennzeichnet, daß Formaldehyd, Trioxan oder Polyoxymethylen mit einem cyclischen Ether in Gegenwart einer Verbindung aus der Gruppe der durch die folgenden allgemeinen Formeln bezeichneten Verbindungen



worin R_0 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , m und n die in den Ansprüchen 1 bzw. 15 definierte Bedeutung haben, copolymerisiert wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß als cyclischer Ether Ethylenoxid verwendet wird.
19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß als cyclischer Ether Ethylenglykolformal, Diethylenglykolformal oder 1,4-Butandiolformal verwendet wird.
20. Verfahren nach Anspruch 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß

die Homopolymerisation oder Copolymerisation in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Homopolymerisation oder Copolymerisation in einem organischen Medium durchgeführt wird.

Polyacetal und Verfahren zu seiner Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges Polyacetal und im besonderen ein Polyacetal, das eine neuartige Endgruppenstruktur besitzt und ein ausgezeichnetes Verhalten in bezug
5 auf Gleitfähigkeit, Verschleißfestigkeit und antistatische Eigenschaften zeigt, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

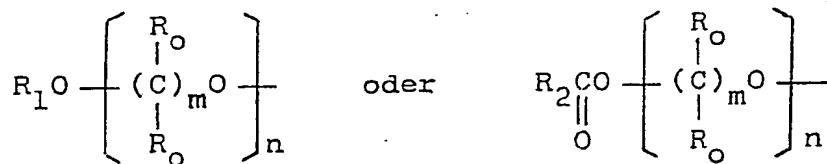
Acetal-Polymerisate werden im allgemeinen durch Homopolymerisation von Formaldehyd oder Trioxan oder durch Copolymerisation
10 von Formaldehyd oder Trioxan mit einem cyclischen Ether erhalten. Da das bei der Homopolymerisation erhaltene Acetal-Polymerisat wegen seiner endständigen Hydroxyl-Gruppe nicht beständig ist, wird es stabilisiert, damit es sich für eine praktische Verwendung eignet; dies geschieht durch Umwandlung
15 der Hydroxyl-Gruppe in eine beständigere Gruppe, und zwar durch Überführung in einen Ester, Ether oder ein Urethan. Das durch Copolymerisation erhaltene Acetal-Polymerisat weist andererseits am Ende der Polymer-Kette einen labilen Abschnitt aus sich wiederholenden Oxymethylen-Einheiten auf, der durch
20 Hydrolyse in Gegenwart einer basischen Substanz entfernt werden sollte, damit das Polymerisat für die praktische Verwendung geeignet wird.

Die GB-PS 796 862 lehrt, daß das Molekulargewicht eines Formaldehyd-Polymerisats durch die Gegenwart kleiner Mengen Wasser,
25 Methanol oder Ameisensäure in dem Polymerisationssystem gesteuert werden kann. Die US-PS 3 017 389 offenbart ein Verfahren zur Polymerisation von Formaldehyd in Gegenwart eines kettenübertragenden Mittels wie eines Alkohols, Esters, einer Säure, eines Anhydrids, Amids oder Imids. In der US-PS
30 3 337 503 wird beschrieben, daß Methylal, Acetal oder Ameisensäure als kettenübertragendes Mittel bei der Copolymerisation von Trioxan eingesetzt wird. Die DE-PS 2 141 327 offenbart ein

Verfahren zur Copolymerisation von Trioxan in Anwesenheit eines Polyethers. Obwohl es möglich ist, das Molekulargewicht eines Polyacetals mit Hilfe der oben genannten Verfahren nach dem Stand der Technik zu steuern, wurde bisher keine erfolgreiche Arbeitsweise zur Herstellung eines Polyacetals entwickelt, der hinreichend niedrige Reibungs- und Verschleißkoeffizienten und ausgezeichnete antistatische Eigenschaften besitzt.

Im Rahmen eingehender Untersuchungen über Molekulargewichtsreglersubstanzen wurde nunmehr gefunden, daß eine spezifische Verbindung gleichermaßen als Molekulargewichts-Regler und als die endständigen Gruppen blockierendes Mittel ("Endgruppenverschluß") dienen kann. Aufgrund dieser Befunde wurde ein neuartiges Polyacetal entwickelt, das in bisher unerreichter Weise ein hervorragendes Verhalten sowohl in bezug auf die Gleitfähigkeit und Verschleißfestigkeit als auch auf die antistatischen Eigenschaften zeigt.

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden ein hochmolekulares Polyacetal sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung verfügbar, worin dies Polyacetal als Hauptbaustein ein lineares Polymerisat enthält, das mindestens an einem Ende des Moleküls durch ein Addukt von Alkylenoxid an einen Alkohol oder eine Carbonsäure blockiert wird, wobei dies Addukt die Formel



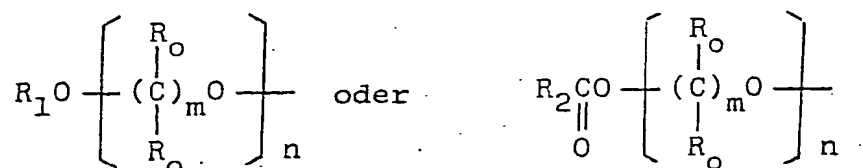
besitzt, in der R_O für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, eine substituierte Alkyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe oder eine substituierte Aryl-Gruppe steht und die beiden R_O gleich oder verschieden sein können und in der R_1 für eine Alkyl-Gruppe, eine substituierte Alkyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe oder eine

substituierte Aryl-Gruppe, R_2 für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, eine substituierte Alkyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe oder eine substituierte Aryl-Gruppe, m für eine Zahl von 2 bis 6 und n für eine Zahl von 1 bis 1000 steht;
5 das zahlenmäßige mittlere Molekulargewicht des genannten Polyacetals, ausschließlich der Endgruppe, liegt im Bereich von 10 000 bis 500 000.

Das Polyacetal gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein thermisch stabiles Polymerisat, das ein bisher nicht erreichtes,
10 hervorragendes Verhalten in bezug auf Gleitfähigkeit, Verschleißfestigkeit und antistatische Eigenschaften zeigt, wie die entsprechenden Kenngrößen beweisen; der Reibungskoeffizient liegt zwischen 0,14 und 0,30, der Verschleißkoeffizient zwischen 0,08 und 1,00 $\mu\text{m}/\text{km}$ und der spezifische Oberflächenwiderstand zwischen 1×10^{11} und $1 \times 10^{16} \Omega$. Die hervorragenden
15 Gleitfähigkeit, Verschleißfestigkeit und antistatischen Eigenschaften sind begründet in der Endgruppenstruktur dieses neuartigen Polyacetals, und diese Struktur ist einem Molekulargewichts-Regler zuzuschreiben, der die Funktion besitzt, das
20 Molekulargewicht zu steuern. Demgemäß erübrigt sich die Feststellung, daß das Acetal-Polymerisat gemäß der vorliegenden Erfindung ein angestrebtes Molekulargewicht tatsächlich besitzt. Polyacetal ist ein technisch verwendetes Harz, dessen Anwendungsbereich sich in letzter Zeit zunehmend erweitert,
25 und eine Verbesserung seiner Gleitfähigkeit, Verschleißfestigkeit und antistatischen Eigenschaften ist unter industriellen Gesichtspunkten von sehr großer Bedeutung.

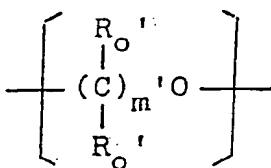
Das Polyacetal gemäß der vorliegenden Erfindung wird nachstehend im einzelnen beschrieben.

30 Das Polyacetal gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein lineares Polymerisat, das mindestens an einem Ende seines Moleküls eine mit einem Addukt eines Alkylenoxids an einen Alkohol oder an eine Carbonsäure blockierende Endgruppe aufweist und das Addukt durch die folgende Formel



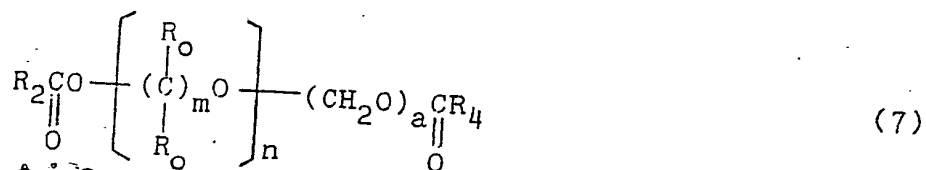
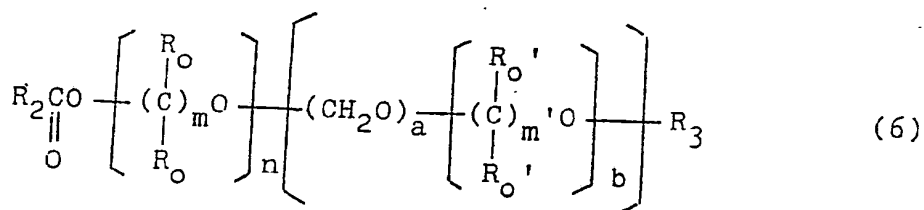
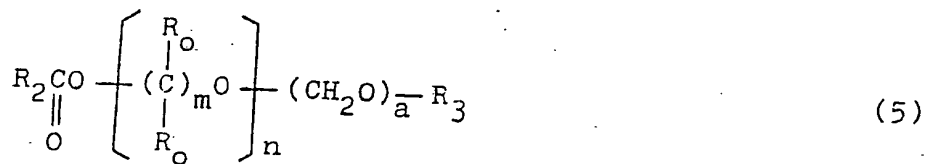
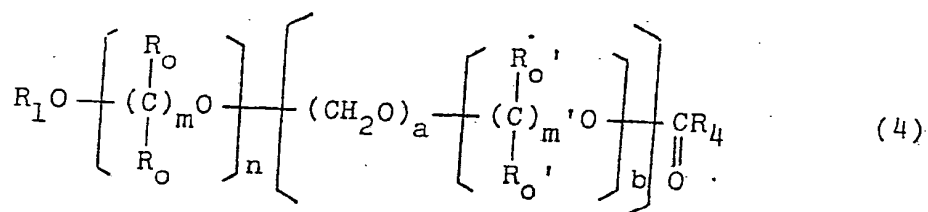
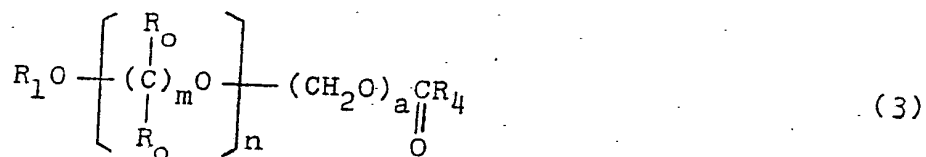
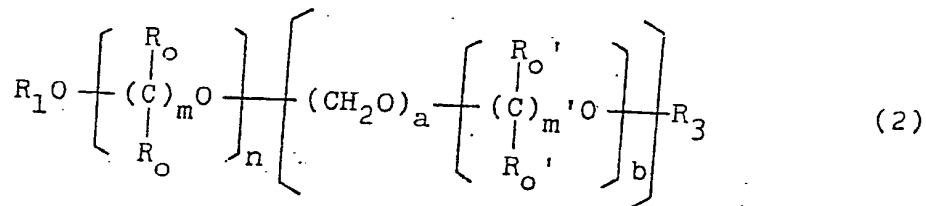
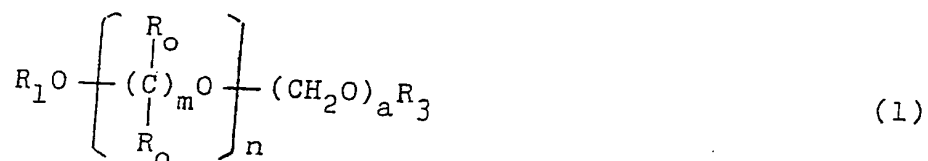
beschrieben wird; das Polyacetal kann sowohl ein Homopolymerisat als auch ein Copolymerisat sein.

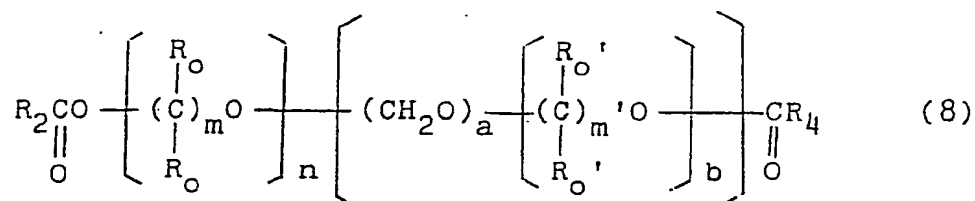
Das Acetal-Homopolymer ist ein Polymerisat, das aus sich wiederholenden Oxymethylen-Einheiten der Formel $-(CH_2O)-$ aufgebaut ist, und das Acetal-Copolymer ist ein Polymerisat mit einer solchen Struktur, bei der Oxyalkylen-Einheiten der Formel



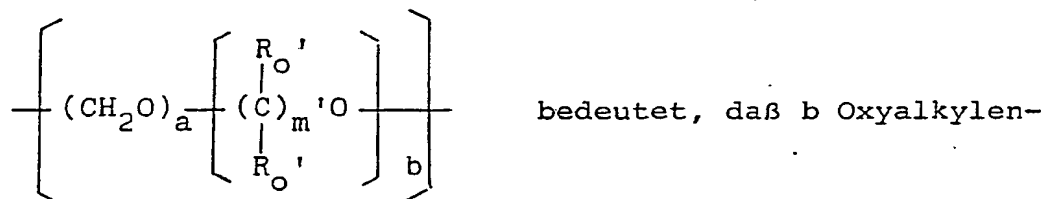
(worin R_O' für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, eine substituierte Alkyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe oder eine substituierte Aryl-Gruppe steht und die beiden R_O' gleich oder verschieden sein können, und worin m' eine Zahl von 2 bis 6 bezeichnet) in die Kette der Oxymethylen-Einheiten eingebaut sind. Das Einbauverhältnis der Oxyalkylen-Einheiten in das Acetal-Copolymerisat beträgt 0,05 mol bis 50 mol, vorzugsweise 0,1 bis 20 mol, auf jeweils 100 mol der Oxymethylen-Einheiten.

Beispiele für Polyacetale gemäß der vorliegenden Erfindung sind nachstehend unter Benutzung der jeweiligen Strukturformeln aufgeführt.





- In diesen Formeln haben R_O , $R_{O'}$, R_1 , R_2 , m , m' und n dieselbe Bedeutung wie vorstehend definiert, und R_3 und R_4 stehen jeweils, unabhängig voneinander, für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, substituierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe;

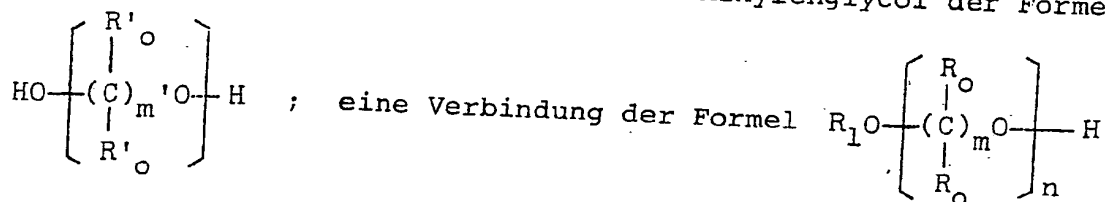


- Einheiten in a Oxymethylen-Einheiten eingebaut sind, bedeutet jedoch keine Aussage über die Verteilung der Oxyalkylen-Einheiten in dem Polymerisat.

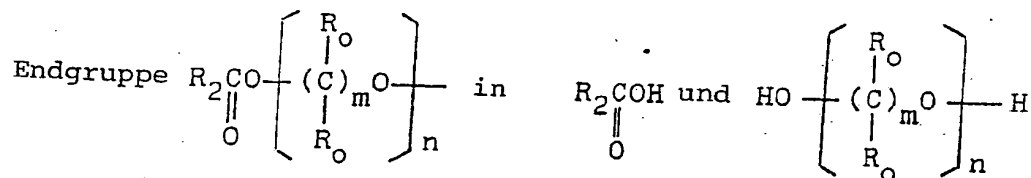
- Wenn in den durch die Formeln (1), (2), (5) oder (6) bezeichneten Polyacetalen R_3 für ein Wasserstoff-Atom steht, macht die Hydroxyl-Gruppe in der anderen Endgruppe das Polymerisat instabil. Eine solche nicht-beständige Endgruppe des Polyacetals wird durch bekannte Methoden, wie die Überführung in einen Ester, Ether oder ein Urethan, in eine stabile Gruppe umgewandelt, oder aber der instabile endständige Abschnitt wird durch Zersetzung entfernt, um das Polymerisat für den praktischen Gebrauch geeignet zu machen. Wenn R_3 nicht für ein Wasserstoff-Atom steht, tragen die Polyacetale der Formeln (1) bis (8) an beiden Enden stabile Gruppen und sind ohne weitere Behandlung für den praktischen Gebrauch geeignet.

- Die chemische Struktur des Polyacetals gemäß der vorliegenden Erfindung läßt sich auf folgende Weise bestätigen: Bei der Hydrolyse des Polyacetals in einer sauren wäßrigen Lösung

bilden die aus sich wiederholenden Oxymethylen-Einheiten bestehenden Segmente Formaldehyd und die aus eingebauten Oxyalkylen-Einheiten bestehenden Segmente ein Alkylenglycol der Formel



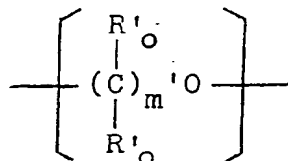
5 entsteht aus der Endgruppe $\text{R}_1\text{O} \left[\begin{array}{c} \text{R}_\text{O} \\ | \\ (\text{C})_m \text{O} \\ | \\ \text{R}_\text{O} \end{array} \right]_n$, während die



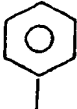
aufspaltet. Die bei diesen Reaktionen gebildeten Verbindungen können durch Gas- oder Flüssigkeitschromatographie oder mittels anderer Methoden analytisch bestimmt werden.

- 10 Das zahlenmäßige mittlere Molekulargewicht des Polyacetals gemäß der vorliegenden Erfindung, ausschließlich der Endgruppe, ähnelt demjenigen eines üblichen hochmolekularen Polyacetals; es liegt nämlich etwa bei 10 000 bis 500 000. Die untere Grenze des zahlenmäßigen mittleren Molekulargewichts wird durch die physikalischen Eigenschaften und seine obere Grenze durch die Verarbeitbarkeit des Polymerisats bestimmt. Das zahlenmäßige mittlere Molekulargewicht des Polyacetals läßt sich unterhalb von 100 000 durch Osmometrie oder durch Endgruppenanalyse bestimmen. Das zahlenmäßige mittlere Molekulargewicht oberhalb von 100 000 kann entweder mit Hilfe des durch Lichtstreuung ermittelten gewichtsmäßigen mittleren Molekulargewichts oder mit Hilfe der durch Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) erhaltenen Elutionskurve bestimmt werden.

Die Polyacetale gemäß der vorliegenden Erfindung umfassen Acetal-Homopolymere und Acetal-Copolymere. In dem Acetal-Copolymerisat wird die Oxyalkylen-Einheit, die in die hauptsächlich aus sich wiederholenden Oxymethylen-Einheiten zusammengesetzte Polymer-Kette eingebaut werden soll, durch die allgemeine Formel

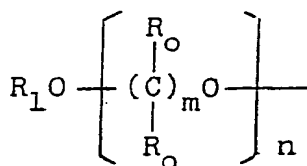


dargestellt, in der R'_0 für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, substituierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe, wobei die R'_0 gleich oder verschieden sein können, und m' für eine Zahl von 2 bis 6 steht. Beispiele für Oxyalkylen-Einheiten sind die Oxyethylen-Einheit CH_3
 $-(\text{CH}_2)_2\text{O}-$, die Oxypropylen-Einheit $-\text{CH}_2\text{CHO}-$,
 die Oxytrimethylen-Einheit $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$, die Oxytetramethylen-Einheit $-(\text{CH}_2)_4\text{O}-$, die Oxybutylen-Einheit C_2H_5
 $-\text{CH}_2\text{CHO}-$,
 die Oxyhexamethylen-Einheit $-(\text{CH}_2)_6\text{O}-$, die Oxyphenylethylen-

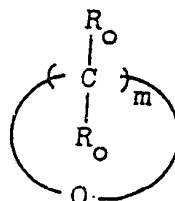
Einheit  $-\text{CH}_2\text{CHO}-$ und dergleichen. Von diesen Einheiten

sind die Oxyethylen-Einheit und die Oxytetramethylen-Einheit im Hinblick auf die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Polyacetals besonders bevorzugt.

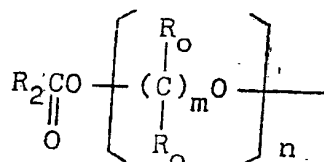
Das Alkylenoxid-Addukt an einen Alkohol zur Bildung der Endgruppe des Polyacetals gemäß der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung, die durch die allgemeine Formel



gekennzeichnet ist und durch Addition eines Alkylenoxids der allgemeinen Formel



(worin R_0 für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, substituierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe, wobei die R_0 gleich oder verschieden sein können, und m für eine Zahl von 2 bis 6 steht) an einen Alkohol der allgemeinen Formel R_1OH (worin R_1 für eine Alkyl-Gruppe, substituierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe steht) gebildet wird. Das Alkylenoxid-Addukt an eine Carbonsäure zur Bildung der Endgruppe des Polyacetals gemäß der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung der allgemeinen Formel



die durch Addition eines Alkylenoxids an eine Carbonsäure der allgemeinen Formel R_2COH (worin R_2 für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, substituierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe steht) gebildet wird.

Beispiele für Alkohole der Formel R_1OH sind Methylalkohol, Ethylalkohol, sec-Butylalkohol, Hexylalkohol, Cyclohexylalkohol, Octylalkohol, Decylalkohol, Laurylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Eicosanol, Cerylalkohol, Myricylalkohol, Oleylalkohol, 3-Ethyl-6-undecanol, Phenol, p-Butylphenol, p-Octylphenol, p-Nonylphenol, Benzylalkohol und p-Butylbenzylalkohol. Von diesen Alkoholen werden langkettige aliphatische Alkohole mit 8 oder mehr Kohlenstoff-Atomen und p-Alkylphenole mit 8 oder mehr Kohlenstoff-Atomen in der Alkyl-Gruppe wegen ihrer

Fähigkeit, die Gleitfähigkeit und Verschleißfestigkeit des Acetals gemäß der vorliegenden Erfindung zu verbessern, bevorzugt. Unter dem Gesichtspunkt der Verfügbarkeit sind Laurylalkohol, Stearylalkohol, Eicosanol, p-Octylphenol und p-Nonylphenol
5 besonders bevorzugt.

Beispiele für Carbonsäuren der allgemeinen Formel R_2COOH sind Essigsäure, Propionsäure, Capronsäure, 2-Ethylhexansäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Behensäure, Oleinsäure, Linolsäure, Ricinolsäure, Phenyllessigsäure, Zimtsäure, Benzoesäure, p-Octylbenzoesäure und α -Naphthalincarbonsäure. Von
10 diesen Carbonsäuren werden langkettige aliphatische Carbonsäuren mit 8 oder mehr Kohlenstoff-Atomen unter dem Gesichtspunkt der Verbesserung der Gleitfähigkeit und der Verschleißfestigkeit des Polyacetals bevorzugt, und besonders bevorzugt werden
15 Laurinsäure, Stearinsäure, Oleinsäure und Ricinolsäure, da sie leicht zugänglich sind.

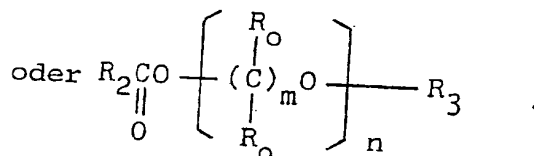
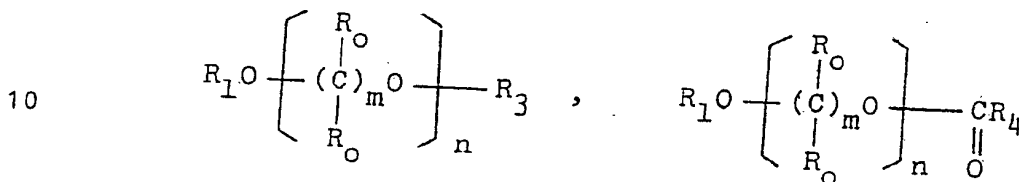
Beispiele für geeignete Alkylenoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Epichlorhydrin, Styroloxid, Oxetan, 3,3-Bis(chlormethyl)-oxetan, Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran und Oxepan. Von diesen Alkylenoxiden ist Ethylenoxid
20 im Hinblick auf die Verbesserung der antistatischen Eigenschaften des Polymerisats zu bevorzugen, und Ethylenoxid und Propylenoxid werden andererseits auch wegen ihrer leichten Zugänglichkeit bevorzugt.

25 Diese Alkylenoxide können für sich allein oder in Form einer Kombination aus zwei oder mehr Verbindungen verwendet werden. Es ist ebenfalls möglich, beispielsweise Propylenoxid, Ethylenoxid und Propylenoxid nacheinander zu einem Alkohol oder einer Carbonsäure zuzufügen. Die zu 1 mol eines Alkohols oder einer
30 Carbonsäure hinzuzusetzende Stoffmenge, n, eines Alkylenoxids sollte 1 bis 1 000 mol betragen. Ein höherer Betrag der Stoffmenge ist im Hinblick auf eine Verbesserung der Gleitfähigkeit, Verschleißfestigkeit und der antistatischen Eigenschaften des Polymerisats wünschenswert, während ein kleinerer Wert für n

unter dem Gesichtspunkt der einfacheren Herstellung und Reinigung des Addukts zu bevorzugen ist. Ein Kompromiß zwischen beiden Gesichtspunkten läßt sich durch Wahl einer geeigneten relativen Stoffmenge von 2 bis 250 finden.

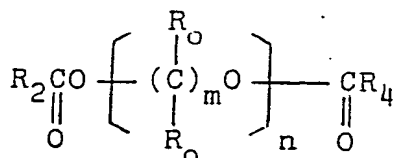
- 5 Die Herstellung des Polyacetals gemäß der vorliegenden Erfindung wird im folgenden beschrieben.

Das Polyacetal gemäß der vorliegenden Erfindung wird hergestellt durch Homopolymerisation von Formaldehyd oder Trioxan in Gegenwart einer Verbindung der allgemeinen Formel

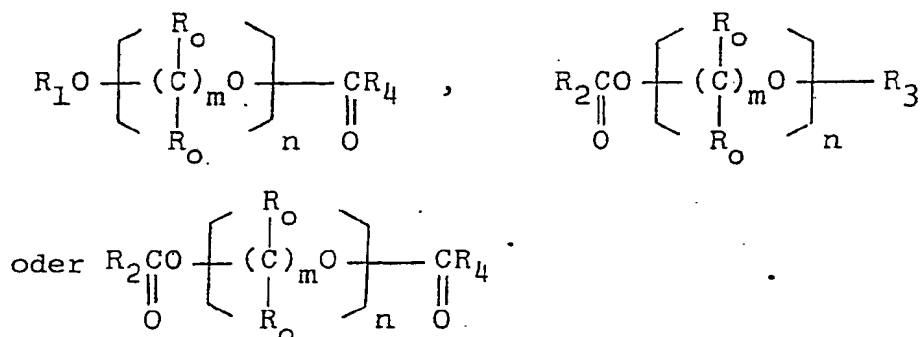


- worin R_0 für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, substituierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe, wobei die R_0 gleich oder verschieden sein können, R_1 für eine Alkyl-Gruppe, substituierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe, R_2 für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, substituierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe, R_3 für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, substituierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe, R_4 für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, substituierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe, m für eine Zahl von 2 bis 6 und n für eine Zahl von 1 bis 1 000 steht.

- Das Polyacetal gemäß der vorliegenden Erfindung wird auch hergestellt durch Homopolymerisation von Trioxan in Gegenwart einer Verbindung der allgemeinen Formel



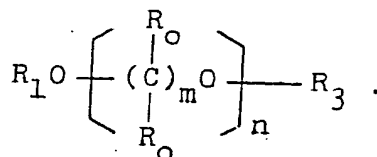
Das Polyacetal gemäß der vorliegenden Erfindung wird weiterhin hergestellt durch Copolymerisation von Formaldehyd, Trioxan oder Polyoxymethylen mit einem cyclischen Ether in Gegenwart
5 einer Verbindung der allgemeinen Formel



Das Alkylenoxid-Addukt an einen Alkohol oder eine Carbonsäure wirkt als kettenübertragendes Mittel bei der Homo- oder Copoly-
10 merisation und steuert damit das Molekulargewicht des entstehenden Polyacetals, wobei es gleichzeitig die Endgruppen des Polymerisats blockiert. Dementsprechend besitzt das gemäß der vorliegenden Erfindung erhaltene Polyacetal ein erstrebtes Molekulargewicht und mindestens eine derart
15 blockierende Endgruppe.

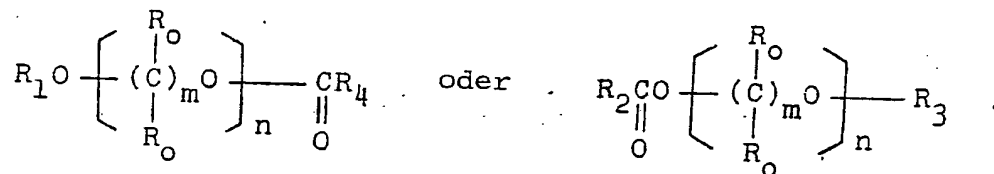
Das Alkylenoxid-Addukt an einen Alkohol oder eine Carbonsäure, das in dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung Verwendung findet, wird nachstehend im einzelnen beschrieben.

Die erste Gruppe der Addukte von Alkylenoxiden an Alkohole oder
20 Carbonsäuren umfaßt Verbindungen der allgemeinen Formel



Beispielhaft für solche Verbindungen stehen Ethylenglycol-monomethylether, Ethylenglycol-monostearylether, Tetraethylenglycol-monopropylether, Polyethylenglycol-monomethylether
 5 (mittleres Molekulargewicht MG = 250), Polypropylenglycol-monohexylether (mittleres MG = 3 500), Polytetramethylenglycol-monobutylether (mittleres MG = 1 850), Polyethylenglycol-monodecylether (mittleres MG = 3 200), Polyethylenglycol-monolaurylether (mittleres MG = 1 550), Polyethylenglycol-monostearyl-
 10 ether (mittleres MG = 2 030), Polyethylenglycol-p-octylphenylether (mittleres MG = 1 800), Polyethylenglycol-p-nonylphenylether (mittleres MG = 3 750), Polypropylenglycol-monolaurylether (mittleres MG = 2 620), Polypropylenglycol-p-octylphenylether (mittleres MG = 2 950), Polystyrolglycol-monooctylether
 15 (mittleres MG = 1 050), Tetraethylenglycol-dimethylether, Polyethylenglycol-dioctylether (mittleres MG = 4 930), Polyethylenglycol-distearylether (mittleres MG = 2 850), Polypropylenglycol-dipropylether (mittleres MG = 4 200) und Polytetramethylenglycol-dioctylether (mittleres MG = 1 800).

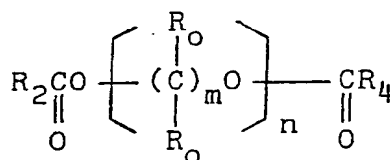
20 Die zweite Gruppe umfaßt Verbindungen der allgemeinen Formel



Beispiele sind Diethylenglycol-monostearylether-monoacetat, Polyethylenglycol-monomethylether-monoacetat (mittleres
 MG = 2 750), Polyethylenglycol-monooctylether-monoacetat
 (mittleres MG = 4 200), Polyethylenglycol-monobutylether-mono-
 25 laurat (mittleres MG = 2 850), Polyethylenglycol-monomethyl-
 ether-monostearat (mittleres MG = 1 100), Polybutylenglycol-

monostearylether-monocapronat (mittleres MG = 4 500), Polyethylenglycol-monocerylether- monolaurat (mittleres MG = 4 950), Polytetramethylenglycol-monolaurylether-monostearat (mittleres MG = 2 700), Triethylenglycol-monooctanoat, Polyethylenglycol-
 5 monolaurat (mittleres MG = 1 750), Polyethylenglycol-monostearat (mittleres MG = 4 800) und Polystyrol-glycol-monoacetat (mittleres MG = 2 150).

Die dritte Gruppe umfaßt Verbindungen der allgemeinen Formel



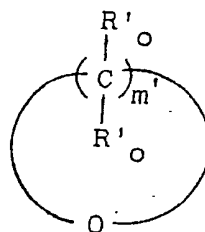
- 10 Beispiele sind Ethylenglycol-dioctanoat, Pentaethylenglycol-distearat, Polyethylenglycol-dilaurat (mittleres MG = 6 250), Polyethylenglycol-distearat (mittleres MG = 2 850) und Polypropylenglycol-dipalmitat (mittleres MG = 6 350).

- Vor ihrer Verwendung als Molekulargewichts-Reglersubstanzen
 15 bei Polymerisationsreaktionen sollten die Alkylenoxid-Addukte an einen Alkohol oder an eine Carbonsäure durch Destillation, Adsorption, Trocknung oder dergleichen gereinigt werden. Diese Addukte können jeweils für sich allein oder auch in Form von Mischungen eingesetzt werden.
- 20 Bei der Homopolymerisation gemäß der vorliegenden Erfindung werden Formaldehyd oder Trioxan, jeweils sorgfältig gereinigt, als Ausgangsmaterialien benutzt. Im allgemeinen findet für die Homopolymerisation von Formaldehyd ein anionischer Polymerisationskatalysator und für die Homopolymerisation von Trioxan
 25 ein kationischer Polymerisationskatalysator Verwendung.

Bei der Copolymerisation gemäß der vorliegenden Erfindung werden, jeweils nach sorgfältiger Reinigung, Formaldehyd, Trioxan oder Polyoxymethylen als Ausgangsmaterialien eingesetzt. Diese

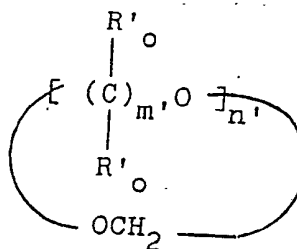
Ausgangsmaterialien werden mit einem cyclischen Ether unter Verwendung eines kationischen Polymerisationskatalysators copolymerisiert.

Die erste Gruppe der mit den vorgenannten Ausgangsmaterialien zu copolymerisierenden cyclischen Ether umfaßt Alkylenoxide der allgemeinen Formel



worin R_0' für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, substituierte Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe oder substituierte Aryl-Gruppe, wobei die R_0' gleich oder verschieden sein können, und m' für eine Zahl von 2 bis 6 steht. Beispiele hierfür sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Epichlorhydrin, Styrol-oxid, Oxetan, 3,3-Bis(chlormethyl)-oxetan, Tetrahydrofuran und Oxepan. Unter diesen Alkylenoxiden wird Ethylenoxid bevorzugt verwendet.

Die zweite Gruppe der cyclischen Ether umfaßt cyclische Formale (Formaldehyd-acetale) der allgemeinen Formel



worin n' für eine Zahl von 1 bis 10 steht. Beispiele hierfür sind Ethylenglycol-formal, Propylenglycol-formal, Diethylenglycol-formal, Triethylenglycol-formal, 1,4-Butandiol-formal, 1,5-Pentandiol-formal und 1,6-Hexandiol-formal. Unter diesen cyclischen Formalen werden Ethylenglycol-formal, Diethy-

thylenglycol-formal und 1,4-Butandiol-formal bevorzugt verwendet.

Der cyclische Ether wird in einer Menge von 0,03 bis 100, vorzugsweise von 0,1 bis 50 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile
5 des Ausgangsmaterials eingesetzt.

Die bei der Homopolymerisation und Copolymerisation gemäß der vorliegenden Erfindung verwendeten anionischen und kationischen Polymerisationskatalysatoren sind die nachstehend beschriebenen Verbindungen.

- 10 Beispielhaft für die Gruppe der anionischen Polymerisationskatalysatoren stehen Alkalimetalle wie Natrium und Kalium, Alkalimetall-Komplexe wie Natrium-Naphthalin und Kalium-Anthracen, Alkalimetallhydride wie Natriumhydrid, Erdalkalimetallhydride wie Calciumhydrid, Alkalimetallalkoxide wie Natriummeth-
15 oxid und Kalium-t-butoxid, Alkalimetallcarboxylate wie Natriumcapronat und Kaliumstearat, Erdalkalimetallcarboxylate wie Magnesiumcapronat und Calciumstearat, Amine wie n-Butylamin, Diethylamin, Trioctylamin und Pyridin, quaternäre Ammoniumsalze wie Ammoniumstearat, Tetrabutylammoniumacetat und Dime-
20 thyldistearylammoniumacetat, Phosphoniumsalze wie Tetramethylphosphoniumpropionat und Trimethylbenzylphosphoniummethoxid, vierwertige Organozinnverbindungen wie Tributylzinnchlorid, Dibutylzinn-dilaurat und Dibutylzinn-dimethoxid sowie Metallalkyle wie n-Butyllithium und Ethylmagnesiumchlorid.
- 25 Beispielhaft für die Gruppe der kationischen Polymerisationskatalysatoren sind die sogenannten Friedel-Crafts-Verbindungen, darunter Zinntetrachlorid, Zinntetrabromid, Titan-tetrachlorid, Aluminiumtrichlorid, Zinkchlorid, Vanadiumtrichlorid, Antimon-pentafluorid, Bortrifluorid und Bortrifluorid-Koordinations-
30 Verbindungen wie Bortrifluorid-diethyletherat, Bortrifluorid-dibutyletherat, Bortrifluorid-Acetanhydrid-Addukt und Bortrifluorid-Triethylamin-Komplex; weiterhin zählen zu dieser Gruppe anorganische und organische Säuren wie Perchlorsäure, Acetyl-

perchlorat, Hydroxyessigsäure, Trichloressigsäure und p-Toluolsulfonsäure, Komplexsalz-Verbindungen wie Triethyloxonium-tetrafluoborat, Triphenylmethyl-hexafluorantimonat, Allyldiazoniumhexafluorophosphat und Allyldiazonium-tetrafluoborat sowie
5 Metallalkyle wie Diethylzink, Triethylaluminium und Diethylaluminiumchlorid.

Diese anionischen und kationischen Polymerisationskatalysatoren werden in einer jeweiligen Menge von 0,0005 bis 5 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile des Ausgangsmaterials eingesetzt.

- 10 Die Homopolymerisation oder Copolymerisation wird entweder in Abwesenheit eines Lösungsmittels oder in Gegenwart eines organischen Mediums durchgeführt. Die lösungsmittelfreie Homopolymerisation läuft nach Zusatz eines Polymerisationskatalysators zu einer Mischung aus dem Ausgangsmaterial und einem Molekulargewichts-Regler ab. Die lösungsmittelfreie Copolymerisation
15 läuft nach Zusatz eines Polymerisationskatalysators zu einem Gemisch aus einem Ausgangsmaterial, einem cyclischen Ether und einem Molekulargewichts-Regler ab.

- Die Homopolymerisation in einem organischen Medium läuft nach
20 Zusatz eines Polymerisationskatalysators zu einem organischen Medium ab, das das Ausgangsmaterial und einen Molekulargewichts-Regler enthält. Die Copolymerisation in einem organischen Medium läuft nach Zusatz eines Polymerisationskatalysators zu einem organischen Medium ab, das ein Ausgangsmaterial, einen cyclischen Ether und einen Molekulargewichts-Regler enthält.
25 Zu den für die Verwendung bei dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung geeigneten organischen Medien gehören aliphatische Kohlenwasserstoffe wie n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, Cyclohexan und Cyclopentan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie
30 Benzol, Toluol und Xylol, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ethylenchlorid und Trichlorethylen sowie halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol. Diese organischen Medien werden für sich allein oder

in Form von Gemischen verwendet.

Die Molekulargewichts-Regler gelangen zur Anwendung, indem sie in dem Reaktionssystem aufgelöst oder homogen dispergiert werden. Die optimale Konzentration eines Molekulargewichts-Reglers
5 im Reaktionssystem kann, je nach dem gewünschten Molekulargewicht des Polyacetals, leicht experimentell bestimmt werden.

Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen im Bereich von -20° bis 230°C, vorzugsweise von 20°C bis 210°C für die lösungsmittelfreie Polymerisation und von -10°C bis 120°C für
10 den Fall, daß ein organisches Medium verwendet wird. Die Reaktionszeit ist nicht kritisch; sie beträgt jedoch im allgemeinen von 5 Sekunden bis zu 300 Minuten.

Nach einer vorher bestimmten Reaktionsdauer wird ein Polymerisationsabstoppmittel ("shortstop") zu dem Reaktionssystem hinzugefügt, um die Homopolymerisation oder Copolymerisation zu
15 beenden. Das erhaltene Polymerisat wird durch Hydrolyse zur Entfernung der labilen Endgruppe oder durch Blockieren der labilen Endgruppe mittels Veresterung oder dergleichen stabilisiert. Das auf diese Weise beständig gemachte Polyacetal
20 wird weiterhin noch mit einem Stabilisator oder dergleichen versetzt, um es in einen für die praktische Verwendung geeigneten Zustand zu überführen.

Die kennzeichnenden Merkmale des neuartigen Polyacetals gemäß der vorliegenden Erfindung und des entsprechenden Verfahrens
25 zur Herstellung eines solchen Polyacetals, die vorstehend im einzelnen beschrieben wurden, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- (1) Das Polyacetal gemäß der vorliegenden Erfindung besitzt ausgezeichnete Gleitfähigkeit, Verschleißfestigkeit und
30 antistatische Eigenschaften.
- (2) Durch die Verwendung einer speziellen Verbindung als Mole-

kulargewichts-Regler ist es möglich, das entstehende Polyacetal mit hervorragenden Eigenschaften auszustatten und gleichzeitig das Molekulargewicht des Polymerisats den Erfordernissen entsprechend zu steuern.

- 5 In den nachstehenden Beispielen wurden die folgenden Prüfgrößen untersucht:

Reduzierte Viskosität: Wert, der bei Messung der Viskosität einer Lösung des Polymerisats (0,5 g/dl) in einer p-Chlorphenol-Tetrachlorethylen-Mischung (1:1 Gewichtsteile) bei 60°C erhalten wurde.

Rv 222: Prozentsatz an Rückstand, der nach 60-minütigem Erhitzen eines Polymerisats, dessen Endgruppe mit Essigsäureanhydrid stabilisiert wurde, bei 222°C im Vakuum verblieb; dieser Wert ist ein Maß für die thermische Beständigkeit.

- 15 Reibungskoeffizient und Verschleißkoeffizient: Werte, die nach Vermischen von 100 Teilen eines Polymerisats, das einer Stabilisierung der Endgruppe mit Essigsäureanhydrid unterworfen worden war, mit 0,25 Teilen 2,2-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert-butylphenol) und 0,75 Teilen eines Terpolymerisats aus Polycaprolactam, Polyhexamethylen-adipinsäureamid und Polyhexamethylen-sebacinsäureamid, anschließendes Vermahlen und Extruderschmelzen des Gemischs mittels eines 50 mm-Ø-Extruders sowie Prüfung mit Hilfe einer Reibungs- und Verschleißprüfmaschine unter Auflagerdruck (thrust-type) erhalten wurden.

25 Prüfbedingungen*	Reibungskoeffizient	Verschleißkoeffizient
Last, in N/mm ² (kp/cm ²)	0,981 (10)	0,196 (2)
30 Lineargeschwindigkeit, in cm/s	12	60

* Gegenprobe zur Werkstoffprobe: Stahl (S⁴⁵ C).

Diese Werte stellen Maßzahlen für die Gleitfähigkeit und den Verschleiß dar.

Spezifischer Oberflächenwiderstand: Wert, der bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % gemessen wurde. Er ist eine Maßzahl für die antistatischen Eigenschaften.

Beispiel 1

(1) Herstellung des Polyacetals.

Gründlich getrockneter Paraformaldehyd wurde bei 150°C der thermischen Zersetzung unterworfen, und die gasförmigen Produkte wurden zur Gewinnung eines Formaldehyd-Gases von 99,9-prozentiger Reinheit mehrfach durch Kühlfallen hindurchgeleitet. Dieser Formaldehyd wurde mit einer Geschwindigkeit von 110 Gewichtsteilen pro Stunde (im folgenden beziehen sich alle Angaben über "Teile" auf Gewichtsteile) in 500 Teile Toluol eingeleitet, die $1,0 \times 10^{-4}$ mol/l Tetrabutylammoniumacetat und $5,0 \times 10^{-3}$ mol/l Polyethylenglycol-monostearylether $C_{18}H_{37}O(CH_2CH_2O)_4H$ (Additionsprodukt von Stearylalkohol an 40 mol Ethylenoxid, im folgenden kurz als S-40 bezeichnet), das als Molekulargewichts-Regler benutzt wurde, enthielten. Gleichzeitig mit dem Einleiten des Formaldehyds wurde eine Toluol-Lösung von $1,0 \times 10^{-4}$ mol/l Tetrabutylammoniumacetat und 5×10^{-3} mol/l S-40 mit einer Geschwindigkeit von 500 Teilen pro Stunde eingespeist. Das Einleiten des Formaldehyds und der Toluol-Lösung erfolgte 3 Stunden lang, wobei die Temperatur des Polymerisationssystems auf 60°C gehalten wurde. Die das Polymerisat enthaltende Toluol-Lösung wurde aus dem Reaktionsgefäß mit einer der Einspeisungsrate entsprechenden Geschwindigkeit abgeführt. Das Polymerisat wurde durch Filtration abgetrennt, gründlich mit Aceton gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Danach wurden 289 Teile eines weißen Polymerisats erhalten.

(2) Bestimmung der Struktur des Polyacetals.

5 Teile des nach (1) erhaltenen Polyacetals wurden in 95 Teilen 1 N-Salzsäure dispergiert. Die Dispersion wurde 5 Stunden auf 90°C erhitzt. Bei dieser Behandlung erleidet der aus sich wiederholenden Oxymethylen-Einheiten zusammengesetzte Teil eine vollständige Hydrolyse unter Rückbildung von Formaldehyd (CH_2O), während das Alkylenoxid-Addukt an den Alkohol unter diesen Bedingungen unversehrt blieb. Die Lösung wurde mit 0,5 N-wässriger Natriumhydroxid-Lösung neutralisiert, unter atmosphärischem Druck eingedampft und der Rückstand mit 50 Teilen Tetrahydrofuran extrahiert. Der Extrakt wurde mittels Flüssigkeitschromatographie analysiert. Nachgewiesen wurden $7,5 \times 10^{-4}$ mol $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{40}\text{H}$ pro 1 mol Formaldehyd.

50 Teile des nach (1) erhaltenen Polyacetals wurden zusammen mit 500 Teilen Essigsäureanhydrid und 0,1 Teilen Natriumacetat 3 Stunden auf 139°C erhitzt und danach 49 Teile des Polymerisats zurückerhalten. Das Polymerisat wurde mittels Infrarot-Absorptionsspektroskopie auf die endständige Acetylgruppe ($-\text{OCCH}_3$) untersucht, und $8,5 \times 10^{-4}$ mol der endständigen Acetylgruppe wurden pro 1 mol Formaldehyd gefunden. Diese als endständige Acetylgruppe nachgewiesene Endgruppe sollte der endständigen Hydroxylgruppe ($-\text{OH}$) des nach (1) erhaltenen Polymerisats entsprechen. Das zahlenmäßige mittlere Molekulargewicht wurde zu $\bar{M}_n = 37\,500$ gefunden, wobei zur Berechnung die Gleichung

$$\bar{M}_n = \frac{60}{\text{mol sämtlicher Endgruppen pro 1 mol CH}_2\text{O}}$$

herangezogen wurde. Aus den vorstehenden Ergebnissen wurden die Struktur und die Zusammensetzung des nach (1) erhaltenen Polyacetals wie folgt ermittelt:

- (A) 94 Gewichts-% $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{40}(\text{CH}_2\text{O})_{1240}\text{H}$,
 (B) 6 Gewichts-% $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_{1240}\text{H}$.

Von den beiden vorbezeichneten Polymerisaten wurde (A) durch die Einwirkung des als Molekulargewichts-Regler eingesetzten S-40 gebildet, während (B) seine Entstehung dem in Spuren-Mengen im Polymerisationssystem enthaltenen Wasser verdankt.

5 (3) Prüfung der physikalischen Eigenschaften des Polyacetals.

Das nach (1) erhaltene Polyacetal zeigte eine reduzierte Viskosität von 2,05, entsprechend den Erwartungen. Rv betrug 99 %, ein Wert, der eine ausgezeichnete thermische Stabilität kennzeichnet. Das Polymerisat wurde nach erfolgter Endgruppen-Stabilisierung mit einem Stabilisator versetzt und anschließend
10 im Spritzguß zu einem sehr zähen Formteil verarbeitet, das einen Reibungskoeffizienten von 0,16, einen Verschleißkoeffizienten von 0,09 $\mu\text{m}/\text{km}$ und einen spezifischen Oberflächenwiderstand von $4 \times 10^{11} \Omega$ aufwies, die ausgezeichnete Gleitfähigkeit,
15 Verschleißfestigkeit und antistatische Eigenschaften anzeigen.

Beispiel 2

Formaldehyd, gasförmig und in einer Reinheit von 99,9 %, wurde mit einer Geschwindigkeit von 110 Teilen/Stunde kontinuierlich 3 Stunden lang in 500 Teile Cyclohexan eingeleitet, die
20 1×10^{-4} mol/l Dibutylzinn-dilaurat und $16,0 \times 10^{-3}$ mol/l Polyethylenglycol-monooctylether-monoacetat
 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{COCH}_3$ (eine durch Acetylierung des Addukts von Ethylenoxid an Octylalkohol, das 20 mol addierten Ethylenoxids enthält, erhaltene Verbindung, im folgenden kurz als O-20 be-
25 zeichnet), das als Molekulargewichts-Regler verwendet wurde, enthielten. Gleichzeitig wurde dieselbe Cyclohexan-Lösung wie oben verwendet, die Dibutylzinn-dilaurat und O-20 enthielt, kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 500 Teilen/Stunde 3 Stunden lang eingespeist. Die Polymerisationstemperatur wurde
30 auf 45°C gehalten. Das entstandene Polymerisat wurde vom Cyclohexan abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Danach wurden 288 Teile des Polymerisats erhalten. Das Polymerisat wurde infrarot-

absorptionsspektroskopisch analysiert, wobei $9,5 \times 10^{-4}$ mol der endständigen Acetylgruppe pro 1 mol Formaldehyd gefunden wurden. Bei der sauren Hydrolyse lieferte das Polymerisat $9,5 \times 10^{-4}$ mol $C_8H_{17}O(CH_2CH_2O)_{20}H$ pro 1 mol Formaldehyd. Nach Acetylierung mit Essigsäureanhydrid zeigte sich, daß das Polymerisat $1,10 \times 10^{-3}$ mol der endständigen Acetylgruppe pro 1 mol Formaldehyd enthielt. Aus den vorstehenden Ergebnissen wurde ermittelt, daß ein Polymerisat mit einem zahlenmäßigen mittleren Molekulargewicht von 29 300 und der nachstehenden Zusammensetzung gebildet worden war:

- (C) 93 Gewichts-% $C_8H_{17}O(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2O)_{980}COCH_3$,
 (D) 7 Gewichts-% $HO(CH_2O)_{980}H$.

Das Molekulargewicht und die reduzierte Viskosität von 1,63 entsprachen beide den Erwartungen. Die Werte des R_v von 98 %, des Reibungskoeffizienten von 0,22, des Verschleißkoeffizienten von $0,32 \mu m/km$ und des spezifischen Oberflächenwiderstandes von $8 \times 10^{11} \Omega$ waren sämtlich gut.

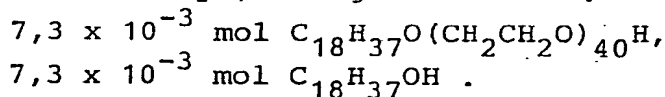
Beispiel 3

(4) Herstellung des Polyacetals.

- 20 In einen Doppelarmknetter mit sigma-förmigen Knetarmen wurden 500 Teile sorgfältig gereinigtes Trioxan, 15 Teile Ethylenoxid und 28,5 Teile Polyethylenglycol-distearylether $C_{18}H_{37}O(CH_2CH_2O)_{40}C_{18}H_{37}$ (mittlere Stoffmenge des addierten Ethylenoxids gleich 40 mol; im folgenden kurz als DS-40 bezeichnet) gegeben. Dann wurden in den auf $70^\circ C$ erhitzten Knetter noch 0,3 Teile Bortrifluorid-dibutyletherat hineingegeben. Der Knetter wurde 70 Minuten in Betrieb gehalten, und nach dieser Zeit wurden 10 Teile Tributylamin dem Gemisch zur Beendigung der Copolymerisation zugesetzt. Das Polymerisat wurde dem Knetter entnommen und mit Aceton gewaschen. Danach wurden 30 507 Teile eines Acetal-Copolymerisats erhalten.

(5) Bestimmung der Struktur des Polyacetals.

5 Teile des nach (4) erhaltenen Polyacetals wurden in 95 Teilen
1 N-Salzsäure dispergiert und das Gemisch 6 Stunden auf 90°C
erhitzt. Bei dieser Hydrolyse wurde das aus Oxymethylen-Ein-
heiten bestehende Segment in Formaldehyd umgewandelt und das
Segment aus Oxyalkylen-Einheiten in Ethylenglycol. Bei der gas-
chromatographischen Analyse wurde gefunden, daß 2,0 mol Oxy-
ethylen-Einheiten in 100 mol Oxymethylen-Einheiten in dem Co-
polymerisat eingebaut worden waren. Die Hydrolyse-Mischung wur-
de mit 0,5 N-wäßriger Natriumhydroxid-Lösung neutralisiert, un-
ter atmosphärischem Druck eingedampft und der Rückstand mit 50
Teilen Tetrahydrofuran extrahiert. Bei der flüssigkeitschroma-
tographischen Analyse des Extrakts wurden die nachstehenden
Verbindungen in den angegebenen Konzentrationen, bezogen auf
1 mol Formaldehyd, nachgewiesen:



Die Acetylierung der Endgruppe wurde durch Erhitzen von 50 Teil-
len des Polymerisats, das nach (4) hergestellt wurde, mit 500
Teilen Essigsäureanhydrid und 0,1 Teilen Natriumacetat auf
139°C während einer Zeitspanne von 3 Stunden vorgenommen; da-
nach wurden 49 Teile des Polymerisats wiedergewonnen. Bei der
infrarot-absorptionsspektroskopischen Analyse des aufgearbei-
teten Polymerisats zur Endgruppenbestimmung wurden 4×10^{-5}
mol der endständigen Acetylgruppe auf 1 mol Formaldehyd nach-
gewiesen. Diese endständige Acetylgruppe entspricht der end-
ständigen Hydroxylgruppe des nach (4) erhaltenen Polymerisats.

Aufgrund der vorstehenden Analysenergebnisse beträgt die Ge-
samtmenge der Endgruppen des nach (4) erhaltenen Polymerisats
 $15,0 \times 10^{-4}$ mol pro 1 mol Formaldehyd, und sein zahlenmäßiges
mittleres Molekulargewicht, berechnet nach der Gleichung
 $\bar{M}_n = 60 / \text{Gesamt-Stoffmenge der Endgruppen}$, wurde zu 40 000
gefunden. Demnach besitzt das nach (4) erhaltene Polyacetal
nachstehende Struktur und Zusammensetzung:

- (E) 97 Gewichts-%
 $C_{18}H_{37}O(CH_2CH_2O)_{40}\{(CH_2O)_{1295}(CH_2CH_2O)_{26}\}C_{18}H_{37}$
- (F) 3 Gewichts-%
 $HO\{(CH_2O)_{1295}(CH_2CH_2O)_{26}\}H$

5 Anmerkung: Die Formel $(CH_2O)_{1295}(CH_2CH_2O)_{26}$ besagt, daß 26 Oxyethylen-Einheiten in 1295 Oxymethylen-Einheiten eingebaut sind, bezeichnet jedoch nicht etwa die Verteilung der Oxyethylen-Einheiten in der Polymer-Kette.

- 10 Von den beiden vorbezeichneten Polymerisaten entstammt (E) dem als Molekulargewichts-Regler verwendeten DS-40 und (F) der Reaktion mit in Spuren-Mengen im Polymerisationssystem vorhandenem Wasser.
- (6) Prüfung der physikalischen Eigenschaften des Polyacetals.
- 15 Das nach (4) erhaltene Polyacetal zeigte erwartungsgemäß eine reduzierte Viskosität von 1,85. Rv betrug 99 %, ein Wert, der eine ausgezeichnete thermische Stabilität kennzeichnet. Nach Endgruppen-Stabilisierung des Polymerisats mit Essigsäureanhydrid und Einarbeiten eines Stabilisators wurde ein sehr zähes
- 20 Form-Erzeugnis erhalten, das einen Reibungskoeffizienten von 0,16, einen Verschleißkoeffizienten von $0,10 \mu m/km$ und einen spezifischen Oberflächenwiderstand von $4 \times 10^{11} \Omega$ aufwies; diese Werte zeigen, daß das Erzeugnis in bezug auf Gleitfähigkeit, Verschleißfestigkeit und antistatische Eigenschaften ein
- 25 hervorragendes Verhalten zeigt.

Beispiel 4

- (7) Herstellung des Polyacetals.

In 500 Teile Toluol, die $1,7 \times 10^{-1}$ mol/l Propylenoxid als cyclischen Ether, $3,2 \times 10^{-3}$ mol/l Polyethylenglycol-monobutyl-
 30 ether-monolaurat,

$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ (eine durch Veresterung eines Addukts
 von Ethylenoxid an n-Butylalkohol
 mit Laurinsäure gebildete Verbindung; mittlere Stoffmenge des
 addierten Ethylenoxids 20 mol; im folgenden kurz als BL-20
 5 bezeichnet) als Molekulargewichts-Regler und 1×10^{-3} mol/l
 Zinntetrachlorid als Polymerisationskatalysator enthielten,
 wurde 3 Stunden lang gasförmiger Formaldehyd in einer Reinheit
 von 99,9 % mit einer Geschwindigkeit von 100 Teilen pro Stunde
 eingeleitet. Gleichzeitig wurde eine Toluol-Lösung, die den
 10 cyclischen Ether, den Molekulargewichts-Regler und den Polyme-
 risationskatalysator in denselben Konzentrationen wie vorste-
 hend enthielt, 3 Stunden lang mit einer Geschwindigkeit von
 500 Teilen/Stunde eingespeist. Die Polymerisationstemperatur
 wurde während der gesamten Zeit auf 5°C gehalten. Das erhalte-
 15 ne Polymerisat wurde von dem Toluol abgetrennt, gewaschen und
 getrocknet. Danach wurden 273 Teile des Polymerisats erhalten.

(8) Bestimmung der Struktur des Polyacetals.

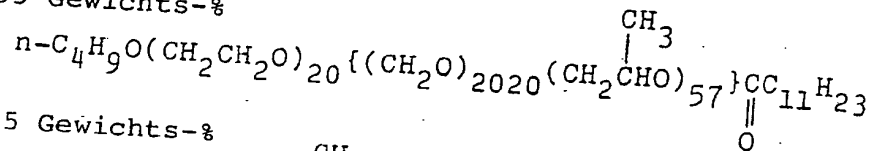
Die Hydrolyse des nach (7) erhaltenen Polymerisats lieferte folgende Ergebnisse:

- 20 Gehalt an eingebauten Oxypropylen-Einheiten:
 2,8 mol/100 mol Oxymethylen-Einheiten;
 $4,5 \times 10^{-4}$ mol $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$ /1 mol Formaldehyd;
 $4,5 \times 10^{-4}$ mol $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$ /1 mol Formaldehyd.

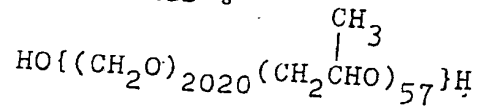
- 25 Bei der Acetylierung des nach (7) erhaltenen Polymerisats
 nahm die endständige Carbonylgruppe um 5×10^{-5} mol/1 mol
 Formaldehyd zu, entsprechend dem Anteil der endständigen Hy-
 droxyl-Gruppe des nach (7) erhaltenen Copolymerisats.

- 30 Die angeführten Analysenergebnisse zeigten, daß das Polymerisat
 ein zahlenmäßiges mittleres Molekulargewicht von 63 200 besitzt
 und ein Gemisch der beiden folgenden Copolymerisate ist:

(G) 95 Gewichts-%



(H) 5 Gewichts-%



5 Anmerkung: Die Formel $(\text{CH}_2\text{O})_{2020}(\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CHO}}})_{57}$ zeigt an, daß 57 Oxypropylen-Einheiten in 2 020 Oxymethylen-Einheiten eingebaut sind.

10 Von den beiden vorbezeichneten Polymerisaten entstammt (G) dem als Molekulargewichts-Regler verwendeten BL-20 und (H) der Reaktion mit in Spuren-Mengen im Polymerisationssystem vorhandenem Wasser.

(9) Prüfung der physikalischen Eigenschaften des Polyacetals.

Für die physikalischen Eigenschaften des nach (7) erhaltenen Polyacetals wurden folgende Daten gefunden:

15 Reduzierte Viskosität: 3,50 ; Rv: 99 % ; Reibungskoeffizient: 0,19 ; Verschleißkoeffizient: 0,20 µm/km; spezifischer Oberflächenwiderstand $5 \times 10^{15} \Omega$.

20 Diese Ergebnisse zeigten, daß das Polyacetal hervorragende Gleitfähigkeit und Verschleißfestigkeit besitzt, die es dem durch die Formel (G) bezeichneten Copolymerisat verdankt.

Beispiel 5

(10) Herstellung des Polyacetals.

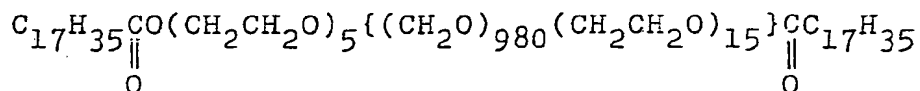
25 In einem Autoklaven wurde eine Mischung aus 150 Teilen eines getrockneten Polyoxymethylen-dihydroxids mit einem zahlenmäßigen mittleren Molekulargewicht von $1,5 \times 10^5$, 3,5 Teilen Ethylenoxid, 3,1 Teilen Pentaethylenglycol-distearat

$$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CC}_{17}\text{H}_{35}$$
 (eine durch Veresterung eines Ad-
 dukts von Ethylenoxid an Stearin-
 säure mit Stearinsäure gebildete Verbindung; mittlere Stoff-
 menge des addierten Ethylenoxids 5 mol; im folgenden kurz als
 5 DS-5 bezeichnet) und 500 Teilen Toluol auf 75°C erhitzt. Dem
 Autoklaveninhalt wurden dann 0,1 Teile Bortrifluorid-diethyl-
 etherat zugesetzt und die Mischung anschließend 40 Minuten lang
 gerührt. Nach Zusatz von 2 Teilen Tributylamin wurde die Mi-
 schung dem Autoklaven entnommen, gewaschen und getrocknet. Da-
 10 nach wurden 151 Teile eines Polymerisats erhalten.

(11) Bestimmung der Struktur des Polyacetals.

Aufgrund der in derselben Weise wie in Beispiel 3 vorgenomme-
 nen Analyse der Struktur des Polymerisats ergab sich die Bil-
 dung der beiden nachstehenden Typen von Copolymerisaten:

15 (I) 60 Gewichts-%



(J) 40 Gewichts-% $\text{HO}\{(\text{CH}_2\text{O})_{980}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}\}\text{OH}$

Anmerkung: Die Formel $(\text{CH}_2\text{O})_{980}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}$ zeigt an, daß
 15 Oxyethylen-Einheiten in 980 Oxymethylen-
 20 Einheiten eingebaut sind.

Von den beiden Typen von Copolymerisaten leitet sich (I) von
 dem als Molekulargewichts-Regler verwendeten DS-5 und (J) von
 der endständigen Hydroxyl-Gruppe des als Ausgangsmaterial ein-
 gesetzten Polyoxymethylens und einer im Polymerisationssystem
 25 vorhandenen Spuren-Menge Wasser ab.

(12) Prüfung der physikalischen Eigenschaften des Polyacetals.

Für die physikalischen Eigenschaften des nach (10) erhaltenen
 Polyacetals wurden folgende Daten gefunden:

Reduzierte Viskosität: 1,56 ; Rv: 99 %; Reibungskoeffi-

zient: 0,24 ; Verschleißkoeffizient: 0,35 $\mu\text{m}/\text{km}$; spezifischer Oberflächenwiderstand $6 \times 10^{14} \Omega$. Gleitfähigkeit und Verschleißfestigkeit wurden durch das Copolymerisat der Formel (I) verbessert.

5

Beispiele 6 bis 12

Es wurde nach der in Beispiel 1 beschriebenen Herstellungsweise gearbeitet mit der Ausnahme, daß an Stelle des S-40 die in Tabelle 1 aufgeführten Molekulargewichts-Reglersubstanzen verwendet wurden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt. Sämtliche der in diesen Beispielen erhaltenen Polyacetale wiesen gute Verschleißfestigkeit, Gleitfähigkeit und antistatische Eigenschaften auf.

Vergleichsbeispiel 1

Die präparative Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß an Stelle des S-40 Hexylalkohol als Molekulargewichts-Regler verwendet wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind mit in Tabelle 1 aufgeführt. Bei einem unter Verwendung von Hexylalkohol hergestellten Polyacetal war zwar die Steuerung des Molekulargewichts möglich, jedoch waren Gleitfähigkeit, Verschleißfestigkeit und antistatische Eigenschaften schlecht.

Vergleichsbeispiel 2

Die präparative Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde angewandt, jedoch mit der Ausnahme, daß Hexylpropionat als Molekulargewichts-Regler an Stelle des S-40 verwendet wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls aus Tabelle 1 zu ersehen. Bei Verwendung von Hexylpropionat war die Steuerung des Molekulargewichts des Polyacetals mangelhaft, und die Gleitfähigkeit,

die Verschleißfestigkeit und die antistatischen Eigenschaften waren nicht gut.

Vergleichsbeispiel 3

(13) Herstellung des Acetal-Copolymerisats.

- 5 Die präparative Arbeitsweise von Beispiel 3 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß 0,010 Teile Wasser an Stelle des DS-40 hinzugefügt wurden. Erhalten wurden 495 Teile eines Polymerisats.

(14) Bestimmung der Struktur des Acetal-Copolymerisats.

- 10 Aufgrund der Analyse des Hydrolysats des nach (13) erhaltenen Copolymerisats wurden 2,0 mol Ethylenglycol pro 100 mol Formaldehyd nachgewiesen. Das Acetylierungsprodukt des Copolymerisats lieferte 20×10^{-4} mol endständiger Acetyl-Gruppen pro 1 mol Formaldehyd. Aufgrund der vorstehenden Ergebnisse wurde
 15 für das Copolymer die Zusammensetzung von
 100 Gewichts-% $\text{HO}\{(\text{CH}_2\text{O})_{970}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{19}\}\text{H}$
 gefunden, worin $(\text{CH}_2\text{O})_{970}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{19}$ bedeutet, daß 19 Oxyethylen-Einheiten in 970 Oxymethylen-Einheiten eingebaut worden waren.

- 20 (15) Prüfung der physikalischen Eigenschaften des Acetal-Copolymerisats.

Für die physikalischen Eigenschaften des nach (13) erhaltenen Copolymerisats wurden die folgenden Daten gefunden:

- Reduzierte Viskosität: 1,62 ; Rv: 98 % ; Reibungskoeffi-
 25 zient: 0,37 ; Verschleißkoeffizient: 1,35 $\mu\text{m}/\text{km}$; spezi-
 fischer Oberflächenwiderstand: $>10^{16} \Omega$.

Vorstehende Werte lassen erkennen, daß sowohl die Gleitfähigkeit und Verschleißfestigkeit als auch die antistatischen Eigenschaften schlecht sind.

Beispiele 13 bis 19

Die Prüfergebnisse der in diesen Beispielen erhaltenen Copolymerisate sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Daraus ist zu ersehen, daß sämtliche dieser Copolymerisate in bezug auf Gleitfähigkeit, Verschleißfestigkeit und antistatische Eigenschaften hervorragend sind.

Vergleichsbeispiele 4 und 5

In Tabelle 2 sind auch die Prüfergebnisse der in diesen Vergleichsbeispielen erhaltenen Copolymerisate aufgeführt. Es ist ebenfalls ersichtlich, daß diese Copolymerisate sowohl in bezug auf Gleitfähigkeit und Verschleißfestigkeit als auch auf antistatische Eigenschaften den Polyacetalen gemäß der vorliegenden Erfindung beträchtlich unterlegen sind.

Beispiel 20

15 In einem Doppelarmknetter mit sigma-förmigen Knetarmen wurde eine Mischung aus 500 Teilen gründlich gereinigtem Trioxan und 25,8 Teilen Polyethylenglycol-distearylether $C_{18}H_{37}O(CH_2CH_2O)_{40}C_{18}H_{37}$ (40 mol zugesetztes Ethylenglycol im Mittel) auf 70°C erhitzt. Zu der Mischung wurden 0,25 Teile 20 Bortrifluorid-dibutyletherat hinzugefügt. Nachdem die Mischung 70 Minuten lang gerührt worden war, wurde die Polymerisation durch Zusatz von 8 Teilen Tributylamin beendet. Das Polymerisat wurde dem Knetter entnommen und mit Aceton gewaschen. Danach wurden 506 Teile eines Polyacetals mit einer erwartungsgemäßen 25 reduzierten Viskosität von 1,83 erhalten. Rv betrug 99 %, was eine ausgezeichnete thermische Beständigkeit des Polymerisats anzeigt. Nach der Endgruppen-Stabilisierung mit Essigsäureanhydrid wurde in das Polymerisat ein Stabilisator eingearbeitet und das Produkt verformt. Das Formerzeugnis war zäh und besaß 30 einen Reibungskoeffizienten von 0,16, einen Verschleißkoeffi-

zienten von 0,09 $\mu\text{m}/\text{km}$ und einen spezifischen Oberflächenwiderstand von $5 \times 10^{11} \Omega$. Diese Werte bezeichnen ausgezeichnete Gleitfähigkeit, Verschleißfestigkeit und antistatische Eigenschaften.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Molekulargewichts-Regler ($\times 10^{-3}$ mol/l)	
6	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CHO}}})_{20}\text{H}$	3,8
7	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{40}\text{COCH}_3$	11,4
8	$p\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-}\langle\bigcirc\rangle\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}$	3,0
9	$p\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-}\langle\bigcirc\rangle\text{-O}(\text{CH}_2\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CHO}}})_{25}\text{H}$	2,2
10	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$	0,8
11	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}(\text{CH}_2\overset{\langle\bigcirc\rangle}{\underset{ }{\text{CHO}}})_{15}\text{H}$	0,6
12	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{250}\text{COC}_{17}\text{H}_{35}$	13,4
Vergleichs- beispiel 1	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	0,9
Vergleichs- beispiel 2	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCOC}_2\text{H}_5$	7,0

Anm.: ¹⁾ Zahlenmäßiges mittleres Molekulargewicht, bestimmt durch Lichtstreuung und Gel-Permeations-Chromatographie.

Tabelle 1 - Fortsetzung -

Polyacetal		
Zahlenmäßiges mittleres Molekular- gewicht	Struktur und Zusammensetzung (in Gewichts-%)	
35 500	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CHO}}})_{20}(\text{CH}_2\text{O})_{1180}\text{H}$	95
37 900	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{40}(\text{CH}_2\text{O})_{1260}\text{COCH}_3$	96
40 200	$\text{p-C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4(\text{CH}_2\text{O})_{1340}\text{H}$	95
75 400	$\text{p-C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CHO}}})_{25}(\text{CH}_2\text{O})$	94
$1,5 \times 10^5$ 1)	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{O})_{5000}\text{H}$	96
$1,7 \times 10^5$ 1)	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}(\text{CH}_2\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CHO}}})_{15}(\text{CH}_2\text{O})_{5700}\text{H}$	94
35 500	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{250}(\text{CH}_2\text{O})_{1180}\text{COC}_{17}\text{H}_{35}$	97
40 100	—	—
$1,2 \times 10^5$ 1)	—	—

- wird fortgesetzt -

Tabelle 1 - Fortsetzung

Ausbeute (Teile)	Reduzierte Viskosität	Reibungs- koeffizient	Ver- schleiß- koeffizient (in $\mu\text{m}/\text{km}$)	Spezifischer Oberflächen- widerstand (in Ω)
288	1,75	0,18	0,15	6×10^{15}
287	1,81	0,18	0,13	5×10^{11}
285	2,03	0,19	0,16	3×10^{13}
288	4,11	0,19	0,16	6×10^{15}
286	12,30	0,25	0,75	8×10^{11}
285	14,25	0,24	0,47	8×10^{15}
284	1,75	0,19	0,15	2×10^{11}
288	2,15	0,35	1,33	$> 10^{16}$
286	10,03	0,35	1,33	$> 10^{16}$

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Struktur und Zusammensetzung des Polyacetals (in Gewichts-%)	
13	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{50}\{(\text{CH}_2\text{O})_{1100}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{51}\}_\text{H}$ CH_3 $ $ C_2H_5	94
14	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}(\text{CH}_2\text{CHO})_8\{(\text{CH}_2\text{O})_{1510}(\text{CH}_2\text{CHO})_{15}\}_\text{C}_3\text{H}_7$	96
15	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{110}\{(\text{CH}_2\text{O})_{1330}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\}_\text{CCH}_3$ O	95
16	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\{(\text{CH}_2\text{O})_{1330}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\}_\text{CC}_6\text{H}_{11}$ O	98
17	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\{(\text{CH}_2\text{O})_{1330}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{30}\}_\text{C}_8\text{H}_{17}$	90
18	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2\text{CHO})_{20}\{(\text{CH}_2\text{O})_{5000}(\text{CH}_2\text{CHO})_{75}\}_\text{H}$ O	73
19	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{35}\{(\text{CH}_2\text{O})_{2100}(\text{CH}_2\text{CHO})_{42}\}_\text{CC}_6\text{H}_{11}$ O CH_3 $ $	95
Vergleichs- beispiel 4	$\text{CH}_3\text{CO}\{(\text{CH}_2\text{O})_{1330}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\}_\text{CCH}_3$ O	100
Vergleichs- beispiel 5	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}\{(\text{CH}_2\text{O})_{1330}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{28}\}_\text{CCH}_3$ O	95

- wird fortgesetzt -

Tabelle 2 - Fortsetzung

Reibungs- koeffizient	Verschleisskoef- fizient (in $\mu\text{m}/\text{km}$)	Spezif. Oberflächen- widerstand (in Ω)
0,25	0,45	5×10^{11}
0,28	0,52	6×10^{15}
0,22	0,42	3×10^{11}
0,16	0,10	6×10^{11}
0,19	0,27	8×10^{11}
0,25	0,45	8×10^{15}
0,16	0,10	5×10^{11}
0,36	1,33	$> 10^{16}$
0,33	1,32	$> 10^{16}$

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)